

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-86023

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月15日

C 01 G 23/00

6977-4G

C 04 B 35/46

7412-4G

H 01 B 3/12

6794-5E

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 チタン酸アルカリ土金属、その製造法及びセラミック組成物への使用

⑮ 特 願 昭59-191891

⑯ 出 願 昭59(1984)9月14日

優先権主張 ⑰ 1983年9月14日 ⑱ フランス(FR) ⑲ 83.14618

⑳ 発 明 者 ジャン・フィリップ・ フランス国バリ、リュ・デ・トロワ・フレール、23
プロウェイ
㉑ 発 明 者 ジャン・フランソワ・ フランス国リュエイユ・マルメゾン、ブルバール・リシュ
コロンベ リュー、17
㉒ 発 明 者 バトリック・ドゥージェ フランス国アンドレジ、マノワール・ド・ドヌーバル、8
㉓ 発 明 者 クロード・マニエ フランス国バリ、リュ・デ・ショーフールニエ、3
㉔ 発 明 者 レジ・ボワソン フランス国アニエール、アブニユ・ド・ラ・シガル、17
㉕ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・ル フランス国92408クールブボワ、ケ・ポール・ドゥーメ、2
シエルシュ 5
㉖ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

チタン酸アルカリ土金属、その製造法及びセラミック組成物への使用

2. 特許請求の範囲

- (1) a) 0.8 ~ 2.5 の pH を有し且つ 10 ~ 100 μ m の大きさの TiO_2 の基本微結晶を 200 ~ 1000 μ m の大きさのミクロン以下の粒体に凝集させたものを含むチタンゾルを硝酸アルカリ土金属の溶液と混合し、
b) 次に得られた懸濁液の乾燥を行い、
c) 乾燥生成物を 700℃ ~ 1300℃ の温度で 30 分間 ~ 24 時間の期間及び 1 から 0 に減少する NO_x の分圧下に焼成し、
d) 得られた粉末の粉砕を要すれば行う工程からなることを特徴とするチタン酸アルカリ土金属の微粉末の製造法。
(2) 第一工程の混合中に用いられる M/Ti 原子

比 (M はアルカリ土金属を表わす) が 0.96 ~ 1.05、好ましくは 0.96 ~ 1 であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。

(3) 焼成中における NO_x の分圧の低下が空気で徐々にバージすることにより達せられることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。

(4) 1350℃ よりも低い焼結終了時温度を有し、そして 1300℃ で 2 時間加熱した後測定される密度が同様のチタン酸アルカリ土金属粉末の理論密度の 95% 以上であることを特徴とするチタン酸アルカリ土金属の微粉末。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、チタン酸アルカリ土金属の微粉末の製造法、これより得られるチタン酸アルカリ土金属微粉末並びにコンデンサー又は抵抗器の製造に用いられるセラミック組成物への使用に関する。

チタン酸アルカリ土金属、特にチタン酸バリウムは、セラミック組成物の製造に大いに利用され

る材料である。

従来の技術

チタン酸バリウムなどの各種の製造法が知られている。これは、特に、揮発性酸イオンを含有するバリウム塩、例えば炭酸バリウムと酸化チタンとの間でシヤモットを形成させることによつて製造される(Chemical Abstracts 20、166870g)。この場合には、反応は1000～1400℃の温度で行われるが、これが誘電体処方物の製造中に1350℃よりも高い焼結終了時温度をもたらす。

このような方法は多くの欠点を有する。

まず、反応と焼結を高温で行う必要があるためかなりのエネルギー消費を伴う。

さらに、誘電体組成物の製造の際には、チタン酸バリウム以外に、誘電体を形成するチタン酸バリウムの各層の間を接触させるように割く材料を使用することが知られている。しかしながら、焼結反応が高温で行われることを考慮して、これらの条件に耐えることができ、したがつて高い融点を有する材料を使用することが必要である。した

がつて、このために、コンデンサーの場合には、例えば銀、白金及びパラジウムのような貴金属を選定することになってしまう。

発明の目的

したがつて、本発明の目的は、低温で焼結できる、即ち、膨張試験(5℃/分で加熱)で測定して1350℃よりも低い焼結終了時温度を有し、したがつてエネルギー及び材料の点でかなり経済的ならしめるチタン酸アルカリ土金属を提供することである。

本発明により期待される他の目的は、迅速に焼結する、即ち、1300℃で2時間加熱した後、測定される密度が所望するチタン酸アルカリ土金属の理論密度の95%以上であるようなチタン酸アルカリ土金属を提供することである。迅速な焼結によりエネルギーの点で相当に経済的となり、優れた生産性を得るのが可能となる。

また、本発明は、チタン酸アルカリ土金属の非常に微細な粉末を優れた生産性でもつて得るのを可能にさせる。この粉末は、微視的レベルでみて

物性が一樣であつて、特に、固体状態で反応させることによつて他の化合物と結合させたセラミックス製品の製造に適している。

発明の開示

これらの目的は、本発明に従つて、

- a) 0.8～2.5のpHを有し且つ10～1000Åの大きさの TiO_2 の基本微結晶を200～1000Åの大きさのミクロン以下の粒体に凝集させたものを含むチタンゾルを硝酸アルカリ土金属の溶液と混合し、
 - b) 次いで得られた懸濁液の乾燥を行い、
 - c) 乾燥生成物を700℃～1300℃の温度で30分間～24時間の期間及び1から0に低下する NO_x の分圧下に焼成し、
 - d) 得られた粉末の粉砕を要すれば行う
- 工程よりなることを特徴とするチタン酸アルカリ土金属の微粉末の製造法によつて達成される。

0.8～2.5、好ましくは1.8～2.2のpHを有し且つ10～1000Åの大きさの TiO_2 の基本微結晶を200～1000Åの大きさを有するミク

ロン以下の粒体に凝集させたものを含むチタンゾルは、任意の適当な技術によつて、特に、所望のゾルと同じ大きさの基本微結晶を有するが1ミクロンのオーダーの巨視的粒体が混入されている二酸化チタンゲルを解凝させることによつて得ることができる。

本発明の好ましい実施態様によれば、基本微結晶の大きさが50Åのオーダーであつて、ほぼ400Åのミクロン以下の粒体に凝集され、そして1ミクロンのオーダーの巨視的粒体を含有してもよい二酸化チタンゲルが好ましくは解凝せしめられる。このゲルは、好ましくは、イルメナイトを硫酸(その硫酸イオン含有量は3～15%、好ましくは6～8%であり、その酸性度は水性懸濁液(TiO_2 として換わして300g/l)のpHが1～3であるようなものである)で浸蝕させることからなる周知の二酸化チタン製造法中に得られる。

水と TiO_2 から本質上なる解凝したゲルは、あまりに低い TiO_2 濃度を有してはならない。なぜ

ならば、水分があまりにも多いと本法の後続工程で得られるゾルの乾燥が一層困難となり且つ長くなるからである。他方、あまりにも高い TiO_2 含有量は本法の満足の進行を妨害し得ることが認められた。本法を開始させるには5〜35重量%の TiO_2 含有量を有する解凝ゲルが好ましくは用いられ、そして本発明の特別の一具体例によれば15%の TiO_2 含有量を有する解凝ゲルが用いられる。

本発明の方法によれば、次いで、硝酸アルカリ土金属の水溶液がゲルの解凝によつて得られるゾル又は懸濁液と混合される。アルカリ土金属は、好ましくはバリウム、ストロンチウム又はカルシウムであつて、コンデンサー又は抵抗器用の誘電体組成物における基本アルカリ土金属元素として使用されるものである。

硝酸アルカリ土金属を添加する際の重量パラメータは、 M/Ti 原子比(M はアルカリ土金属を表わす)である。事実、本発明の方法によつて得られるチタン酸アルカリ土金属の焼結適性は特

にこの比に左右されることが認められた。

0.96よりも小さく及び1.05よりも大きい M/Ti 原子比の値ではチタン酸アルカリ土金属粉末の満足できる密度上昇は得られないことが認められた。これと反対に、0.96〜1.05の間の M/Ti 比の値では、チタン酸アルカリ土金属粉末を1300℃で2時間加熱した後測定される密度は理論値の95%より十分に高く又はこれに等しいことがわかつた。それでも、この範囲内では、できるだけ低い焼結終了時温度(膨張試験により測定。5℃/分で加熱)を得るように0.96〜1.05の間の M/Ti 比で作業するのが好ましい。事実、1〜1.05の比では、チタン酸アルカリ土金属の焼結終了時温度は、膨張試験(5℃/分で加熱)により測定して1350℃に等しいか、又はこの値を僅かに越え得るものである。

硝酸アルカリ土金属溶液の導入工程の終了時では、アルカリ土金属溶液中チタンの完全に均質な懸濁液が得られる。

このようにして得られた懸濁液は、ほぼ5〜

15%の乾燥物を含有する。したがつて、この溶液は乾燥されねばならない。

この乾燥は、任意の知られた手段で、特に噴霧化、即ち溶液を熱い雰囲気中に吹付けることによつて行うことができる。

この乾燥は、好ましくは、例えば本出願人により完成され、そして特に仏国特許第2,257,326号、同2,419,754号及び2,431,321号に記載の型のフラッシュ反応器で行われる。この場合には、ガスから旋状運動によつて発射され、渦状の端めに流される。懸濁液はガスの旋状軌道の対称軸線と合致する軌道上に注入され、これによりガスの運動量がこの懸濁液の粒子の方に完全に伝達せしめられる。さらに、反応器内の粒子の保持時間は極めて短く、1/10秒以内であつて、これはガスとの過度に長い接触による過熱の危険を除去させる。

ガス及び懸濁液のそれぞれの流量に応じて、ガスの流入温度は400〜700℃であり、そして乾燥固形物の温度は120〜160℃である。

これにより、数ミクロンのオーダー、例えば1〜10ミクロンの粒度を有する乾燥生成物が得られる。

次いで、この乾燥生成物は焼成される。

焼成は、700〜1300℃、好ましくは1000〜1150℃の温度で行われる。焼成期間は、30分間〜24時間、例えば好ましくは6〜15時間の間であつてよい。

本発明によれば、焼成は窒素酸化物 NO_x ($1 \leq x \leq 2$)の雰囲気中で NO_x の分圧が焼成中に1から0まで低下するような条件で行われる。特に好ましい使用態様によれば、焼成は、所望の焼成温度に達したときにはほぼ10〜30分間にわたり空気で徐々にバージすることによつて NO_x の分圧が焼成中に1から0まで低下するような NO_x と空気との雰囲気中で達成される。

この焼成の後に、ほぼ1〜10ミクロンの巨視的粒度を有するチタン酸アルカリ土金属粉末が得られる。この1〜10ミクロンの粒子はほぼ500Å〜8000Åの大きさの基本微結晶、即ちミク

ロン以下の粒体からなる。

ほぼ1050℃より低い焼成温度で得られた生成物は、誘電体処方物の製造に直接使用することができる。これに対して、ほぼ1050℃以上の焼成温度で得られた生成物は、2000～8000人、好ましくは2000～3000人の間の基本微結晶よりなる有用な粉末を得るように一般に粉砕しなければならぬ。この場合に粉末の粒度分布はほぼ0.5～3ミクロンの間にある。

温度及び焼成時間（後者は粒子の大きさと相関している）の変更により下記の傾向が明らかにされる。即ち、焼成温度が低いほど焼成時間を延長させねばならず、また焼成温度が高いほど焼成時間を短縮することができる。

チタン酸アルカリ土金属粉末の特性は、次のように決定される。

チタン酸アルカリ土金属粉末を2重量%の割合の結合剤と混合する。この結合剤は当該技術分野で周知の結合剤のうちから選ばれ、例えばロドビオール4/20（Rhodoviol 4/20、登録商標）

である。

この混合物を2 t/cm²の圧力下でペレット化する。次いで焼結を行う。焼結は一般に約800℃で始まる。膨張計による測定を行い、記録されたいわゆる「焼結終了時」の温度が機械的収縮終了時で測定される温度である。

本発明によつて得られるチタン酸アルカリ土金属粉末は、特に有用な性質を持っている。畢竟、その焼結終了時温度（膨張計で測定、5℃/分で加熱）が1350℃よりも低く、したがって低温で焼結するが、なお非常に迅速に焼結する。なぜならば、1300℃で2時間加熱した後測定された密度が理論のチタン酸アルカリ土金属の理論密度の95%以上であるからである。

本発明によつて得られるチタン酸アルカリ土金属粉末は、当該技術分野で知られた方法及び処方に従つてコンデンサー及び抵抗器を製造するのに用いることができる。

実施例

本発明の他の利点及び特色は下記の実施例を見

れば明らかとなる。

例 1

15重量%のTiO₂を含有する1066gのチタンゾルが出発物質である。この懸濁液のpHは2である。得られた懸濁液は、ほぼ50人の基本微結晶から形成されたほぼ400人のミクロン以下の粒体よりなる。次いでこのチタンゾルを8重量%のBa(NO₃)₂を含有する6534gのBa(NO₃)₂溶液と混合する（Ba/Ti比=1）。

15分間かきまぜることにより均質化した後、この混合物を噴霧乾燥する。

乾燥は、仏国特許第2,257,326号、同2,419,754号及び同2,431,321号に記載のようなフラッシュ反応器で行う。ガスの流入温度は550℃であり、乾燥温度は150℃である。

これにより718gの乾燥生成物が得られた。これは、1～10μmの粒度を環状凝集体よりなる。

次いで、乾燥生成物を1150℃で焼成する。温度上昇速度は9℃/分である。温度が換ばい状

態に達したならばNO_x 焼成雰囲気空気を空気でページすることによつて徐々に除去する（NO_x の除去時間：20分間）。

これにより466gのBaTiO₃ が得られた。

得られたこのチタン酸バリウムを粉砕する。

この粒度分布（Coulter法）は0.5～3μmの間である。

基本微結晶の大きさは2000～5000人である。

チタン酸バリウムを2 t/cm²の圧力下に乾式ペレット化した後にその焼結を行う。焼結は700℃の領域で始まり、1270℃で終了する（温度上昇：5℃/分）。1300℃で2時間焼結した後の密度は理論密度の96%に等しい。

例 2

第二の試験は、例1に記載の乾燥生成物を1050℃で6時間焼成することからなる。温度上昇速度及び反応雰囲気は同じである。

焼成生成物を同じ条件下で粉砕し、ペレット化する。焼結は700℃の領域で始め、1240℃

で終了する。1300℃で2時間焼結させた後の密度は理論密度の96%に等しい。

例3

乾燥生成物の製造条件は、硝酸バリウム溶液の量を除いて例1の条件と同じである。

しかし、8%の $Ba(NO_3)_2$ を含有する6272.6gの $Ba(NO_3)_2$ 溶液をチタンゾル(例1と同じ量)と混合する(Ba/Ti 比=0.96)。

焼成、粉碎及び焼結条件は例2の条件と同じである。

焼結は800℃の領域で始め、1240℃で終了する。

1300℃で2時間焼結させた後の密度は理論密度の95%に等しい。

例4

乾燥生成物の製造条件は、硝酸バリウム溶液の量を除いて、例1の条件と同じである。

しかし、8%の $Ba(NO_3)_2$ を含有する6664.68gの $Ba(NO_3)_2$ 溶液をチタンゾル(例1と同じ量)と混合する(Ba/Ti 比=1.02)。

焼成、粉碎及び焼結条件は例2の条件と同じである。

焼結は700℃の領域で始め、1350℃で終了する。

1300℃で2時間焼結させた後の密度は理論密度の97%に等しい。

代理人の氏名 倉内基弘



同 風間弘志

